



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 40 16 177 A 1

⑤1 Int. Cl.⁵:
A61 K 7/13
D 06 P 3/08
// D06P 1/32

②1 Aktenzeichen: P 40 16 177.3
②2 Anmeldetag: 19. 5. 90
④3 Offenlegungstag: 21. 11. 91

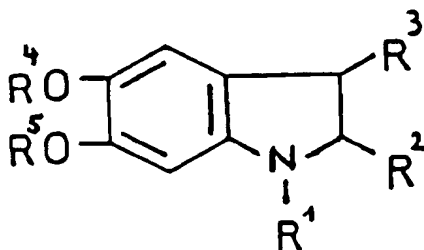
DE 40 16 177 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Konrad, Günther, Dr., 4010 Hilden, DE; Matzik, Iduna,
Dr., 4300 Essen, DE; Lieske, Edgar, 4000 Düsseldorf,
DE

⑤4 Oxidationsfärbemittel für Keratinfasern

⑤7 Durch Verwendung von Indolinen der Formel I



worin R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1-4 C-Atomen oder R⁴ und R⁵ gemeinsam mit den Sauerstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine Alkylendioxygruppe mit 1-4 C-Atomen darstellen, oder deren Salze als Vorprodukte für Oxidationsfärbemittel, gelangt man zu natürlichen, braunen Haaranfärbungen. Die Anwendung erfolgt in üblichen Trägern, z. B. in Form von Gelen oder Emulsionen, die bevorzugt vor der Anwendung oder auf dem Haar mit einem Oxidationsmittel zur Entwicklung des Farbstoffs vermischt werden.

DE 40 16 177 A 1

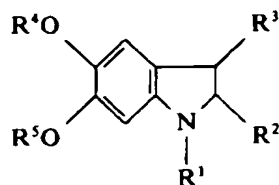
Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Indolin-Derivaten, insbesondere von 5,6-Dihydroxyindolin als Oxidationsfarbstoffvorprodukt zur Herstellung von Oxidationsfärbemitteln für Keratinfasern, insbesondere für menschliches Haar.

Die natürlichen Haarfarbstoffe, die sogenannten Melanine, werden im Verlaufe ihrer Biosynthese durch oxidative Polymerisation von 5,6-Dihydroxyindol gebildet. Es hat daher in der Vergangenheit zahlreiche Versuche gegeben, das 5,6-Dihydroxyindol als reaktives Farbstoffvorprodukt in der Haarfärberei zu verwenden. Leider ist das 5,6-Dihydroxyindol sowohl in freier Form als auch in Form seiner Salze in wäßriger Lösung äußerst instabil und bildet in Gegenwart von Luftsauerstoff sehr rasch unlösliche, gefärbte Oxidations- und Polymerisationsprodukte, die selbst nicht mehr am Haar fixiert werden können. Daher haben alle Versuche, das 5,6-Dihydroxyindol selbst oder dessen Salze in Färb Zubereitungen einzusetzen, zu unbefriedigenden und kommerziell nicht verwendbaren Haarfärbemitteln geführt.

Es wurde nunmehr eine neue und überraschende Möglichkeit gefunden, natürliche Haarfärbungen mit Melanin-Farbstoffen über ein "in situ" gebildetes, 5,6-Dihydroxyindol und ohne die für das 5,6-Dihydroxyindol bekannten Stabilitätsprobleme zu erzeugen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Indolinen der Formel I



worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1–4 C-Atomen oder R^4 und R^5 auch gemeinsam mit den Sauerstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine Alkylendioxygruppe mit 1–4 C-Atomen darstellen, oder deren Salze als Oxidationsfarbstoffvorprodukte zur Erzeugung von Oxidationsfärbungen.

Bevorzugt geeignet ist 5,6-Dihydroxyindolin, also das Indolderivat der Formel I, worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 Wasserstoff ist, da dieses bei der Oxidation 5,6-Dihydroxyindol und weiterhin Melanin-Farbstoff bildet. Es ist aber bekannt, daß auch Derivate des 5,6-Dihydroxyindols unter Oxidationsbedingungen dem Melanin ähnliche Farbstoffe bilden. Entsprechend eignen sich die alkylsubstituierten Indoline Formel I, bevorzugt solche, bei welchen eine der Gruppen R^1 , R^2 und R^3 eine Methylgruppe ist und die übrigen Wasserstoff sind, als Oxidationsfarbstoffvorprodukte zur Herstellung lagerstabiler Färb Zubereitungen.

Wegen der chemischen Analogie der aus den erfindungsgemäß zu verwendenden Indoline entstehenden Melanin-Farbstoffe zum natürlichen Melanin-Farbstoff kann ein günstiges toxikologisches und dermatologisches Verhalten der damit hergestellten Färb Zubereitungen erwartet werden. Vor allem aber werden besonders natürliche Farbnuancen im Bereich von mittelblond bis mittelbraun mit hoher Echtheit gegenüber Licht, mechanischer Reibung, chemischer Behandlung, z. B. mit reduzierender Kaltwellzubereitung und gegen-

über dem Waschen mit Tensidlösungen erzielt.

Das 5,6-Dimethoxyindolin und das 5,6-Dihydroxyindolin sind literaturbekannt, ihre Herstellung ist z. B. in J. Chem. Soc. (C), Seiten 1424 bis 1427 beschrieben. In analoger Weise lassen sich die alkylsubstituierten Indoline der Formel I aus den entsprechend substituierten 5,6-Dihydroxyindolen oder Alkoxyindolen durch katalytische Hydrierung herstellen. Ein anderes Verfahren zur Herstellung von 5,6-Dihydroxyindolinen aus 5,6-Dimethoxyindolen durch Reduktion mit Natrium-cyanaoborhydrid und Abspaltung der Methoxygruppen in konzentrierter Salzsäure ist im Journal of Medicinal Chemistry, 1978, Vol. 21, No. 6, Seite 553 beschrieben.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Indoline der Formel I werden bevorzugt als einzige Oxidationsfarbstoffvorprodukte eingesetzt. Sie können dabei in freier Form oder in Form ihrer Salze, bevorzugt als Hydrochloride, Hydrobromide, Sulfate, Phosphate, Acetate, Propionate, Lactate oder Citrate eingesetzt werden.

Es können aber auch zur Modifikation der Farbnuancen andere bekannte Oxidationsfarbstoffvorprodukte und gegebenenfalls auch bekannte direktziehende Farbstoffe gemeinsam mit den Indolinen der Formel I eingesetzt werden.

Es ist nicht erforderlich, daß die Indole der Formel I einheitliche chemische Verbindungen darstellen, vielmehr können diese auch Gemische der erfindungsgemäß zu verwendenden Indole der Formel I oder deren Salze sein.

Zur Herstellung von Oxidationsfärbemitteln werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem geeigneten Träger eingearbeitet. Solche Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige, schäumende Lösungen (Shampoos), Schaumaerosole oder sonstige Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Solche Träger enthalten Konfektionierungs- und Färb Hilfsmittel, welche die Stabilität der Zubereitungen erhöhen und das Ergebnis der Färbung verbessern. Solche Zusätze sind in erster Linie oberflächenaktive Stoffe, z. B.

- Seifen, insbesondere die Alkali- oder Alkanolaminseifen von linearen C_{12} - C_{18} -Fettsäuren, insbesondere von Ölsäure,
- anionische Tenside, z. B. Fettalkoholsulfate und Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Alkansulfonate, alpha-Olefinsulfonate oder Ölsäuresulfonate, bevorzugt in Form der Alkali-, Ammonium- oder Alkanolammoniumsalze
- kationische Tenside, z. B. Alkyl (C_{12} - C_{18})-trimethyl-ammoniumchloride, Alkyl (C_{12} - C_{18})-dimethylbenzyl-ammoniumsalze, Cetylpyridiniumchlorid, 2-Hydroxydodecyl-hydroxyethyl-dimethylammoniumchlorid
- zwitterionische Tenside, wie z. B. Alkyl (C_{12} - C_{18})-dimethyl-ammonium-glycinat, Kokosacylaminopropyl-dimethyl-ammonium-glycinat, oder Imidazoliniumbetaine
- amphotere Tenside, wie z. B. N-Dodecylaminoessigsäure, N-Cetylaminopropionsäure, gamma-Laurylamino-buttersäure und
- nichtionische Tenside, insbesondere Anlagerungsprodukte von 5–30 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole, an Alkylphenole, an Fettsäuren, an Fettsäurealkanolamide, an Fettsäurepartialglyceride, an Fettsäure-sorbitanpartialester oder an Fettsäure-methylglucosid-partialester, ferner Alkylglucoside, Aminoxide und Fettsäure-polyglycerinester.

Weitere Konfektionierungshilfsmittel sind die

- wasserlöslichen, verdickenden Polymeren (Hydrokolloide), z. B. Celluloseether wie Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Methyl-hydroxypropylcellulose, Stärke und Stärkeether, Pflanzengumme, Guar-Gum, Agar-Agar, Alginate, Xanthan-Gum oder synthetische wasserlösliche Polymere.
- Antioxidantien, z. B. Ascorbinsäure, Na_2SO_3 ,
- Puffersubstanzen, z. B. Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfate,
- Komplexbildner, z. B. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Nitrilotriessigsäure oder Ethylen-diamintetraessigsäure oder deren Salze,
- Haarkosmetische Hilfsmittel, z. B. wasserlösliche kationische Polymere, Proteinderivate, Glucose, D-Panthenol, Cholesterin, Vitamine oder Pflanzenextrakte,
- Egalisierungsmittel, z. B. Urazol, Hexahydropyrimidin-2-on, Imidazol, 1,2,4-Triazol oder Jodide, z. B. Natrium- oder Kaliumiodid

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann im schwach sauren, neutralen oder schwach alkalischen pH-Bereich erfolgen.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Haarfärbemittel mit einem Gehalt an Oxidationsfarbstoffvorprodukten in einem Träger, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukte Indoline der Formel I oder deren Salze in einer Menge von 0,1 – 20 Millimol pro 100 g des Haarfärbemittels und als Träger ein Gel mit einem Gehalt von 1 – 20 Gew.-% einer Seife oder eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Gehalt von 1 – 25 Gew.-% einer Fettkomponente und 0,5 – 30 Gew.-% eines Emulgiermittels aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, kationischen, zwitterionischen oder ampholytischen Tenside enthalten.

Als neutrale oder schwach saure Träger für die Färbzubereitung eignen sich bevorzugt Öl-in-Wasser-Creme-Emulsionen mit einem Gehalt von Fettalkoholen mit 12–22 C-Atomen, bevorzugt von Cetyl- und Stearylalkohol als Fettkomponente und nichtionogenen zwitterionischen oder kationischen Emulgatoren, bevorzugt Anlagerungsprodukten von 10–30 Mol Ethylenoxid an Cetyl- und Stearylalkohol, die gegebenenfalls durch Zusatz von Citronensäure oder anderer schwacher Säuren auf einen pH-Wert von 2,5–4 eingestellt werden.

In diese Emulsion wird das erfindungsgemäß zu verwendende Indolin der Formel I in einer Menge von 2–20 Millimol pro 100 g eingearbeitet.

Als schwach basische Träger für die Färbzubereitung eignen sich bevorzugt Gele oder Öl-in-Wasser-Emulsionen. Geeignete Gele enthalten als oberflächenaktive Stoffe 1–20 Gew.-% einer Seife, bevorzugt Ammoniumoleat, bevorzugt zusätzlich 1–10 Gew.-% eines nichtionischen Emulgators und 5–20 Gew.-% eines Fettalkohols mit 12–22 C-Atomen als Fettkomponente. Geeignete Öl-in-Wasser-Emulsionen enthalten 1–25 Gew.-% einer Fettkomponente, bevorzugt eines Fettalkohols mit 12–22 C-Atomen, und 0,5–30 Gew.-% eines Emulgiermittels, bevorzugt 1–20 Gew.-% eines anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder ampholytischen Tensids.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, beson-

ders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt am Haar gewünscht wird.

Die Oxidation kann entweder unmittelbar vor der Anwendung der Färbzubereitung durch Vermischen mit einem Oxidationsmittel eingeleitet werden oder erst auf dem Haar erfolgen. Im ersten Falle wird die Färbzubereitung mit einem Oxidationsmittel, bevorzugt mit Wasserstoffperoxid-Lösungen oder mit Wasserstoffperoxid-Anlagerungsprodukten an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat vermischt und nach kurzer Einwirkungszeit auf das Haar aufgetragen, wobei der Oxidationsprozeß und die Entwicklung des Farbstoffes dann während der Einwirkungszeit auf dem Haar vollendet wird. Diese Anwendung ist recht einfach durchzuführen und eignet sich besonders für die Heimanwendung.

Tiefere und brillantere Färbungen werden erzielt, wenn man zunächst die Färbzubereitung auf das Haar aufträgt, 10–30 Minuten einwirken läßt und dann erst eine Oxidationsmittelzubereitung auf das Haar aufträgt. Als Oxidationsmittel eignen sich bevorzugt Wasserstoffperoxidlösungen oder Dispersionen von Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat oder wasserlösliche Peroxide. Diese Dispersionen können ähnlich zusammengesetzt sein wie die vorher für neutrale oder schwach saure Färbzubereitungen beschriebenen Träger in Form einer Creme-Emulsion. Die separate Aufbringung des Oxidationsmittels auf das Haar erfordert mehr Sorgfalt und Übung und ist daher bevorzugt für die gewerbliche Anwendung beim Friseur geeignet.

Nach einer Einwirkungszeit von 15–30 Minuten werden überschüssiges Färb- und Oxidationsmittel aus dem Haar ausgewaschen. Hierzu verwendet man bevorzugt ein handelsübliches anionisches Shampoo. Wenn die Färbzusammensetzung bereits einen ausreichenden Tensidgehalt aufweist, kann man auch mit Wasser auswaschen.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern ohne ihn hierauf zu beschränken.

Beispiele

1. Färbverfahren schwach saurer, Oxidation auf dem Haar

Es wurde eine Färbcreme-Emulsion folgender Zusammensetzung hergestellt:

Cetyl-/Stearylalkohol (30 : 70)	6 g
Kokosfettalkohol ($\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$)	2 g
Cetyl-/Stearylalkohol-polyglycolether (20 EO)	2 g
5,6-Dihydroxyindolin-hydrobromid	1 g
Wasser	89 g

Es wurde eine Oxidationsmittel-Dispersion der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Cetyl-/Stearylalkohol (30 : 70)	6 g
Kokosfettalkohol ($\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$)	2 g
Cetyl-/Stearylalkohol-polyglycolether (20 EO)	2 g
Ammoniumperoxydisulfat	5 g
Wasser	85 g

Haaranfärbung

Die Färbecreme wurde auf Haarsträhnen von 15 cm Länge und ca. 2 g Gewicht von unvorbehandeltem, standardisiertem, zu 80% ergrautem Menschenhaar aufgetragen und 20 Minuten bei 25°C einwirken gelassen.

Ohne Zwischenspülung wurde dann die Oxidationsmitteldispersion auf die gleichen Haarsträhnen aufgetragen und 20 Minuten einwirken gelassen. Danach wurden die Strähnen mit einem üblichen Shampoo gewaschen, mit Wasser gespült und getrocknet.

Es wurde ein mittelbrauner Farbton und eine sehr gute Graubdeckung der Prüfsträhne erzielt. Die Lichteichtheit, Reibechtheit und Beständigkeit gegenüber einer Dauerwellbehandlung waren sehr gut.

2. Färbeverfahren schwach alkalisch, Oxidation vor dem Auftragen auf das Haar

Es wurde eine Färbecreme-Emulsion folgender Zusammensetzung hergestellt:

Lauryl-/Myristylalkohol (70 : 30)	10 g	
Fettalkohol (C _{12/14})-ethersulfat (2 EO),		
Natriumsalz, 28%ige Lösung in Wasser	25 g	25
Wasser	60 g	
Na ₂ SO ₃	1 g	
Ammoniumsulfat	1 g	
5,6-Dihydroxyindolin-hydrobromid	1 g	30
konzentrierte Ammoniak-Lösung bis pH=9,5		
Wasser, ad	100 g	

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe des 5,6-Dihydroxyindolins und des Ammoniumsulfats (Puffer) wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniak-Lösung der pH-Wert der Emulsion auf 9,5 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3%iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3%ig) versetzt und vermischt.

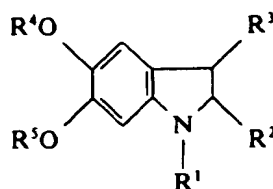
Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90% ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27°C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

Es resultierte eine brillante, farbbintensive Nuance im Dunkelbraunbereich.

Die Ausfärbung zeichnete sich durch sehr gute Echtheitseigenschaften aus (z. B. Lichteichtheit, Reibechtheit, Kaltwellechtheit, Waschechtheit).

Patentansprüche

1. Verwendung von Indolinen der Formel I



worin R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1–4 C-Atomen oder R⁴ und R⁵ gemeinsam mit den Sauerstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine Alkylenedioxygruppe mit 1–4 C-Atomen darstellen, oder deren Salze als Oxidationsfarbstoffvorprodukte zur Erzeugung von Oxidationsfärbungen.

2. Verwendung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I die Gruppen R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ Wasserstoff sind oder gegebenenfalls eine der Gruppen R¹, R² und R³ eine Methylgruppe ist und die übrigen Wasserstoff sind.

3. Haarfärbemittel, enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem Träger, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsfarbstoffvorprodukte Indoline der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 oder deren Salze in einer Menge von 0,1–20 Millimol pro 100 g des Haarfärbemittels und als Träger ein Gel mit einem Gehalt von 1–20 Gew.-% einer Seife oder eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Gehalt von 1–25 Gew.-% einer Fettkomponente und 0,5–30 Gew.-% eines Emulgiermittels aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, kationischen oder ampholytischen Tenside enthalten sind.